

オージェ電子-光電子コインシデンス分光法によるポリビニリデンフルオライドの局所価電子帯構造

奥平幸司¹、小林英一²、間瀬一彦³、上野信雄¹

(¹ 千葉大院融合、²九州シンクロトロン光研究センター、³物構研、¹千葉院融合)

[序]フッ素系高分子ポリビニリデンフルオライド(PVDF; $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$) は、TrFE 共重合体が強誘電性を示し、メモリー素子へ適用が期待される興味深い物質である。またこの高分子は、化学的には安定でありながら、光や電子線の照射により容易に C-F 結合や、C-H 結合が切断し、高分子鎖中に 2 重結合が導入されることが知られている。[1] このような PVDF に特有な性質は、高分子主鎖に電子吸引性の強いフッ素原子が結合した炭素原子が存在し、水素原子と結合した炭素原子との 2 種類の化学的環境の異なる炭素原子が存在することに起因していると考えられる。

オージェ電子 - 光電子コインシデンススペクトル(APECS) は、内殻励起により放出される光電子と時間相間を持って放出されるオージェ電子を測定する手法である。本手法は、内殻電子のケミカルシフトの違いを利用して、特定の化学的環境をもつ原子を選択することができ、それが関連する価電子帯の電子構造に関する知見を与える。[2-3]

図 1 は PVDF の炭素(C) 1s 領域の XPS スペクトルである。PVDF の C1s XPS は CF_2 と CH_2 の炭素に由来するピークがそれぞれ、結合エネルギー(E_b)=291.0eV、286.4eV に現れるシンプルなスペクトル構造をもつ。図 2 にオージェ電子 - 光電子コインシデンス time-of-flight(TOF)スペクトルのピーク面積強度をとった APECS 収量スペクトルを示す。比較のため、通常のオージェスペクトルを示す。特に $E_k=255\text{eV}$ の APECS において、 CH_2 の炭素にホールが局在したときのオージェ遷移確率が、 CF_2 の炭素にホールが局在したときより、大きくなっていることがわかる。これは、オージェ始状態によりオージェ遷移確率が異なっていることを示している。これらの結果は、特定の化学的環境をもつ炭素原子を選択したことによって得た局所電子構造の違いを反映しているものと考えられる。

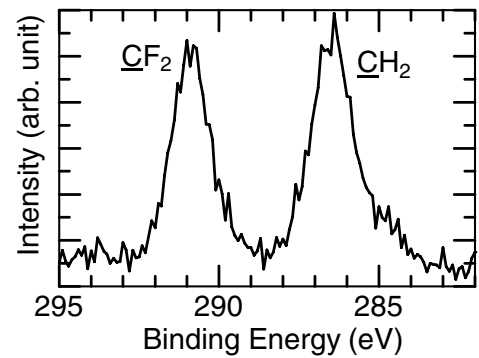


図 1 PVDF の C1s XPS スペクトル。
 $h\nu=330\text{eV}$

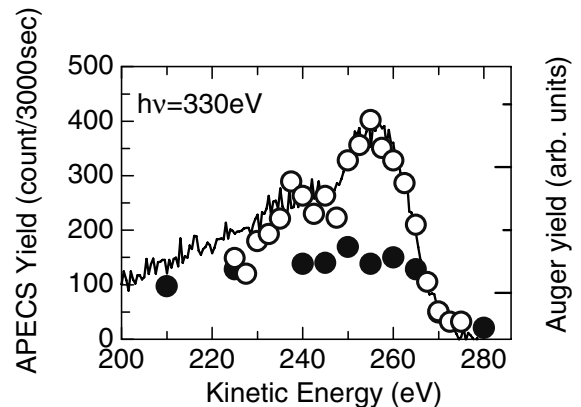


図 2 PVDF の C1s APECS (○ : $E_b(\text{PE})=291\text{eV}$, ● : $E_b(\text{PE})=286.4\text{eV}$)、オージェスペクトル(—)。
 $h\nu=330\text{eV}$ 。

References

1. E. Morikawa, J. Choi, H. Manohara, H. Ishii, K. Seki, K. K. Okudaira, and N. Ueno, *J. Appl. Phys.* **87**(2000)4010.
2. T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira and K. Mase, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **161** (2007)164..
3. G. Stefania, R. Gotterb, A. Ruoccoa, F. Offia, F. Da Pievea, A. Morganteb, A. Verdini, A. Liscioc, H. Yaod, R. A. Bartynskid, S. Iacobuccic, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**(2004)149.